第30卷 第6期 材 料 研 究 学 报 Vol. 30 No. 6
2016 年 6 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH June 2016

细粒径SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的制备与性能*

张 浩 黄新杰 宗志芳 刘秀玉

(安徽工业大学建筑工程学院 马鞍山 243032)

摘 要 采用硅烷偶联剂, 通过溶胶-凝胶法制备以SiO_2为壁材、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸为芯材的细粒径SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料。采用等温吸放湿法、步冷曲线法、激光粒度分析仪(LPSA)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和差示扫描量热(DSC)分析表征了SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的调湿性能、调温性能、粒度分布、组成结构、表面形貌和热性能。结果表明, 去离子水用量、无水乙醇用量、硅烷偶联剂用量和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量对SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料有重要的影响。当去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为9、无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比为5、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.5和硅烷偶联剂与正硅酸乙酯的物质的量比为0.1时, SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料呈球形且表面光滑紧凑, 尺寸仅为1680.60~1735.35 nm, 粒径分布均匀, 分散性较好, 具有良好的相变储湿性能。

关键词 复合材料, 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸, SiO_2, 相变调湿, 细粒径, 微胶囊

分类号 TU522.1 文章编号 1005-3093(2016)06-0418-09

Preparation and Properties of SiO_2 Based Hexadecanol-Palmitic Acid-Lauric Acid Microencapsulated Phase Change and Humidity Controlling Materials with Fine Particle Size

ZHANG Hao** HUANG Xinjie ZONG Zhifang LIU Xiuyu

(School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51206002.

Manuscript received October 22, 2015; in revised form December 17, 2015.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 18755512282, E-mail: fengxu19821018@163.com

ABSTRACT Microcapsules of phase change- and humidity-controlling material were synthesized by sol-gel method with hexadecanol-palmitic acid-lauric acid as core, SiO_2 as shell and silaneas coupling agent. Then their performance of humidity controlling and temperature controlling, particle size distribution, composition and structure, surface morphology and thermal properties were characterized by isothermal sorption method, cooling curve measurement, laser particle analyzer (LPSA), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC) respectively. The results show that the amount of deionizedwater, absolute alcohol, hexadecanol-palmitic acid-lauric acid and silane coupling agent had great effect on the properties of the prepared phase change- and humidity-controlling materials. The phase change- and humidity-controlling material of good performance as spherical particles with smooth surface, homogeneous size distribution in a range of 1680.60~1735.35 nm and excellent dispersibility may be synthesized by the following optimal processing parameters: the mole ratio of deionized water totetraethyl orthosilicateis 9, the mole ratio of absolute alcohol totetraethyl orthosilicate 5, the mole ratio of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid to tetraethyl orthosilicate 0.5, and the mole ratio of silane coupling agent totetraethyl orthosilicate 0.1.

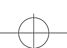
KEY WORDS composite materials, hexadecanol-palmitic acid-lauric acid, SiO_2, phase change and hu-

* 国家自然科学基金资助项目51206002。

2015年10月22日收到初稿; 2015年12月17日收到修改稿。

本文联系人: 张 浩

DOI:10.11901/1005.3093.2015.599



midity controlling, fine particle size, microencapsulates

相变储能材料是利用材料相态变化而发生的储能-放能的特性, 以解决建筑能量供求在时间和空间上不匹配的矛盾, 可以有效提高能源的利用率, 达到控制和减少建筑耗能目的, 正逐渐成为建筑节能领域的新宠[1-3]。近年来, 利用微胶囊技术将有机相变材料包裹于无机材料中制备无机相变微胶囊, 既能有效解决有机相变材料泄漏, 防止相变物质与周围环境反应, 又能提高相变材料使用效率, 增大传热表面积, 已成为目前最具发展潜力的相变储热材料[4-5]。然而, 一方面对于无机相变微胶囊的研究多关注于调温性能[6-11], 极少关注多孔无机材料的网络空隙结构可能具有的调湿性能, 从而导致所研究的无机相变微胶囊只能改善室内环境热舒适度, 而无法改善室内环境湿舒适度, 极大地限制了其在建筑领域的应用; 另一方面对于无机相变微胶囊粒径的研究较少, 无机相变微胶囊的粒径越小, 比表面积越大, 传热传湿性能越好, 从而提高相变调湿性能。因此, 研究细粒径SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料对于利用材料"被动调节能力"改善室内环境舒适度, 降低建筑能耗具有重要意义。

本文通过溶胶-凝胶法[12]制备了以SiO_2为壁材[13], 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸为芯材[14]的SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料, 分析了去离子水用量、无水乙醇用量、硅烷偶联剂用量和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量对SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径分布、表面形貌、组成结构和相变调湿性能的影响。

1 实验方法

主要原料: 正硅酸乙酯($Si(OC_2H_5)_4$, 分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 无水乙醇(CH_3CH_2OH, 分析纯, 西安三浦化学试剂有限公司); 棕榈醇($C_{16}H_{34}O$)、棕榈酸($C_{16}H_{32}O_2$)及月桂酸($C_{12}H_{24}O_2$)均为分析纯(天津市福晨化学试剂厂); 盐酸(HCl)和氨水($NH_3·H_2O$)为分析纯(上海山浦化工有限公司); 硅烷偶联剂KH570($CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2·CH_2Si(OCH_3)_3$, 南京强威化工有限公司); 实验用水均为去离子水。

实验原理: 正硅酸乙酯、无水乙醇和去离子水的体系在超声场的分散作用下充分接触传质, 使正硅酸乙酯的水解反应顺利进行。然后正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水和硅烷偶联剂的体系在酸的催化下, 导致Si-O-Si基团断裂, 同时SiO_2表面的物理吸附水和硅羟基被硅烷偶联剂的有机部分所代替, 形成Si-OH基团为主、交联度较低的均匀改性SiO_2溶胶态。之后加入到改性SiO_2溶胶的棕榈醇-棕榈酸-月桂酸在超声的强化传质分散作用下, 可以有效地分散形成均匀液滴, 同时Si-OH基团吸附在棕榈醇-棕榈酸-月桂酸液滴表面。最后改性SiO_2溶胶体在超声和适合温度下, 吸附在棕榈醇-棕榈酸-月桂酸液滴表面的Si-OH基团断裂重新形成Si-O-Si基团, 将棕榈醇-棕榈酸-月桂酸液滴包裹, 形成SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料。

制备工艺: 将棕榈醇、棕榈酸和月桂酸按质量分数比(30%∶20%∶50%)混合并称量放入烧杯中, 在60℃水浴条件下溶解并且以中速搅拌2 h使其分散均匀, 得到棕榈醇-棕榈酸-月桂酸。按表1所列单体组成将正硅酸乙酯、无水乙醇、去离子水和硅烷偶联剂依次称量加入烧杯中, 用恒温磁力搅拌器在中速、60℃水浴条件下搅拌10 min, 将得到的混合液放入超声波细胞破碎仪中, 以100 W的功率分散15 min, 用盐酸和氨水调整混合液到pH=3后继续放到超声波细胞破碎仪中, 以100 W的功率分散15 min后取出, 得到改性SiO_2溶胶。按表1所列单体组成将棕榈醇-棕榈酸-月桂酸加入到改性SiO_2溶胶中用恒温磁力搅拌器在高速、60℃水浴条件下搅拌15 min后, 再一次以100 W的功率超声分散45 min使棕榈醇-棕榈酸-月桂酸均匀的分散, 使其嵌入到改性SiO_2载体中, 将得到的水溶胶放到60℃恒温水浴锅中陈化2 h得到凝胶, 再将凝胶放在干燥箱中80℃烘干8 h得到SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料。

性能测试: SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的储湿调湿性能采用等温吸放湿法[15]进行测试, 其相对湿度变化范围为32.78%、43.16%、52.89%、64.92%、75.29%、84.34%和97.30%, 以各相对湿度下试样平衡含湿量u(g/g)表示试样储湿调湿性能的强弱。SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的相变调温性能采用步冷曲线法[16]进行测试, 其温度变化范围为35~20℃, 以降温过程中试样所需时间t(s)表示试样相变调温性能的强弱。

试样的表征: SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的形貌分析采用日本电子株式会社JSM-6510LV型扫描电子显微镜, 将试样固定在样品台上, 在其表面喷金后进行测试, 分辨率1 nm。SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的结构分析采用德国BRUKER光谱仪器公司BRUKER UE-CIOR22型傅立叶变换红外光谱仪, 将试样溶于分散液中超声分散, 设定折射率为1.421进行测试。SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的相



表 1 SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的配方

Table 1 Formulations of SiO_2 based hexadecanol-palmitic acid-lauric acid microencapsulated phase change and humidity controlling materials

Sample	Mole ratio between deionizedwater and tetraethyl orthosilicate	Mole ratio between absolute alcohol and tetraethyl orthosilicate	Mole ratio between hexadecanol-palmitic acid-lauric acid and tetraethyl orthosilicate	Mole ratio between silane coupling agent and tetraethyl orthosilicate
1	7	5	0.5	0.10
2	9	5	0.5	0.10
3	11	5	0.5	0.10
4	9	3	0.5	0.10
5	9	7	0.5	0.10
6	9	5	0.5	0.00
7	9	5	0.5	0.05
8	9	5	0.5	0.15
9	9	5	0.2	0.10
10	9	5	0.8	0.10

变温度和相变焓采用美国TA仪器公司TA2910型差示扫描量热仪，将试样放置于载物台上，设定升/降温速率为5℃/min，气氛为N_2，进气速率为50 mL/min。

2 结果与讨论

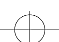
2.1 粒径分布

图1为不同去离子水用量的SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料(样品1、2和3)粒径分布图。其中d_{10}表示累积分布10%所对应的直径值；d_{50}表示累积分布50%所对应的直径值，又称“中位粒径”；d_{90}表示累积分布90%所对应的直径值。可见，当去离子水用量较小时(图1A)，溶胶粘度较大，导致正硅酸乙酯水解不完全，局部出现不均匀凝聚，从而造成所制备的SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径分布较宽，即d_{10}=758.31 nm、d_{90}=4895.80 nm。当去离子水用量较大时(图1C)，溶胶的含水量和溶质水化度增加，造成溶胶的黏度和缩聚物浓度减小，导致SiO_2凝胶对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的包裹与束缚能力下降，相变材料泄露后出现团聚，使SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径变大，即d_{50}=2241.53 nm。当去离子水用量适当时(图1B)，溶胶粘度合理且正硅酸乙酯水解完全，导致颗粒出现凝聚几率小，使得SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径较小，粒径分布较窄，即d_{10}=1232.20 nm、d_{50}=1735.35 nm、d_{90}=2468.32 nm，说明合适的去离子水用量提高了SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的尺寸均一性。

图2为不同无水乙醇用量的SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料(样品4、2和5)粒径分布图。可见，当无水乙醇用量较小时(图2A)，由于无水乙醇自身的挥发性，导致溶胶的凝胶时间较短，极易引起溶胶中粒子的聚集和沉淀，使SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径变大，即d_{50}=2090.24 nm。当无水乙醇用量较大时(图2C)，有利于正硅酸乙酯水解反应向逆反应方向进行，导致正硅酸乙酯水解不完全，凝聚形成的颗粒大量包裹无水乙醇，使SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径变大，即d_{50}=2443.04 nm。当无水乙醇用量适当时(图2B)，无水乙醇不仅能减缓正硅酸乙酯水解速度，而且稀释溶液浓度，以达到减少水解产生的聚合物在无水乙醇中的碰撞几率，有效控制颗粒团聚，增强溶胶的稳定性，使SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径较小，粒径分布较窄，即d_{10}=1216.58 nm、d_{50}=1680.60 nm、d_{90}=2374.68 nm，与图1B测试结果基本一致。

2.2 表面形貌

图3为不同硅烷偶联剂用量的SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料(样品6、7、2和8)形貌图。可见，当未加硅烷偶联剂时(图3A)，SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料团聚体尺寸较大，即2700.00~3100.00 nm，并且有大块的堆积现象，这是因为未改性SiO_2表面与水分子作用而带有的羟基(-OH)，会以化学键或者氢键相结合，极



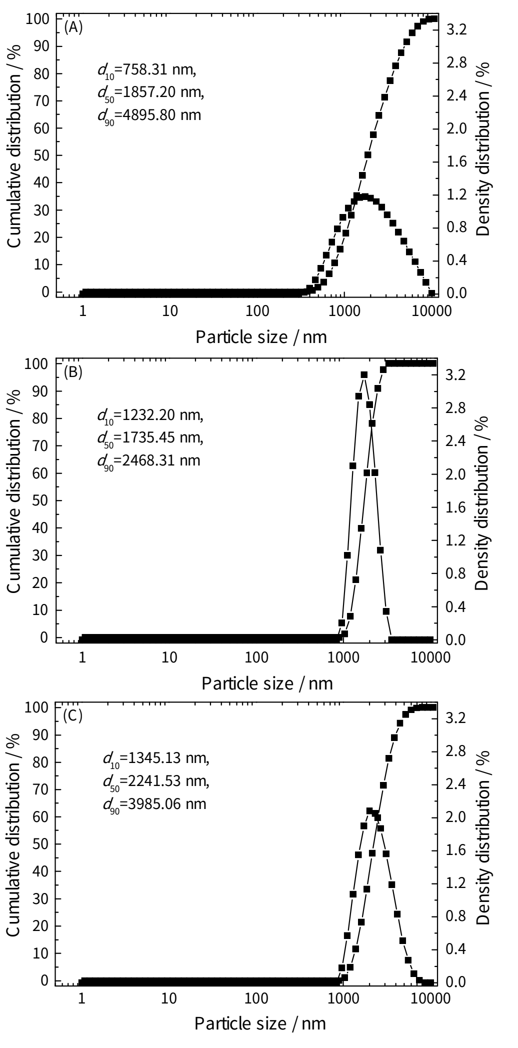


图1 样品1(A), 样品2(B)和样品3(C)的LPSA图

Fig.1 LPSA images of sample 1 (A), sample 2 (B) and sample 3 (C)

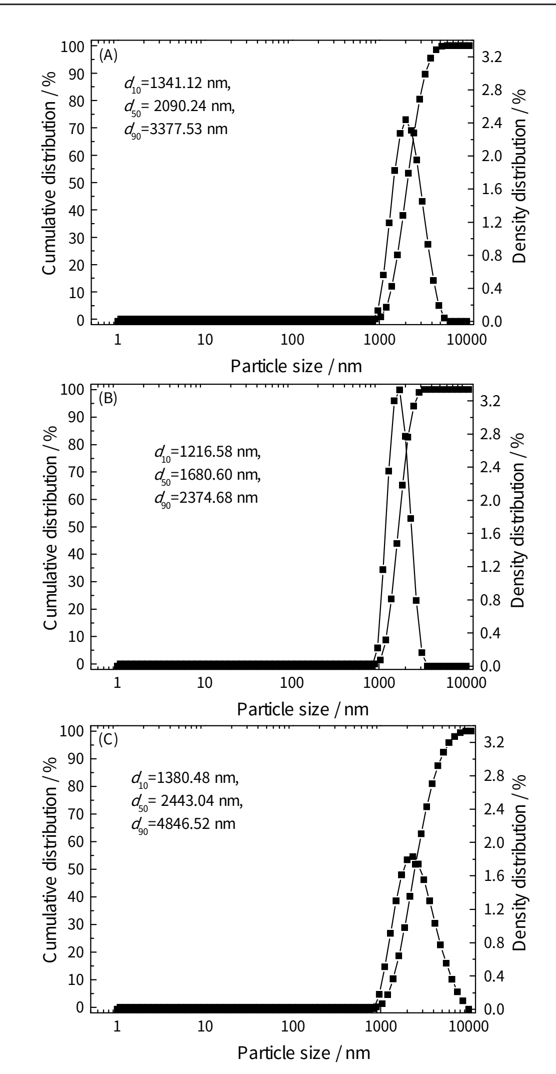


图2 样品4(A), 样品2(B)和样品5(C)的LPSA图

Fig.2 LPSA images of sample 4 (A), sample 2 (B) and sample 5 (C)

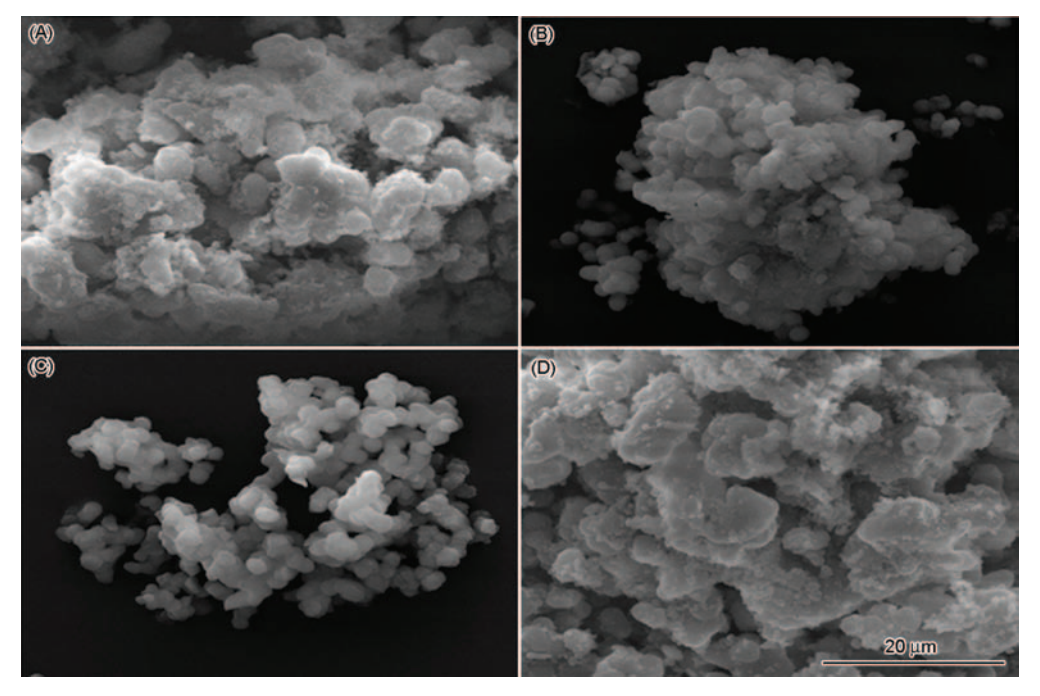
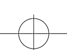


图3 样品6(A), 样品7(B), 样品2(C)和样品8(D)的形貌SEM像

Fig.3 SEM images of sample 6 (A), sample 7 (B), sample 2 (C) and sample 8 (D)



易团聚[17]。当硅烷偶联剂用量较小时(图3B), 由于硅烷偶联剂的添加, SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径明显减小, 即1700.00~2000.00 nm, 粒径分布趋向均匀, 但是团聚现象依然明显。当硅烷偶联剂用量适当时(图3C), SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料呈球形且表面光滑紧凑, 颗粒保持较小粒径尺寸, 即1650.00~1750.00 nm, 粒径分布更加趋向均匀, 整体分散性较好, 这是因为硅烷偶联剂为疏水改性剂, 在强力分散条件下SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料表面形成强界面膜, 有效阻止液滴合一, 形成均匀、分散的细小粒径颗粒。当硅烷偶联剂用量较大时(图3D), SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料粒径存在变大的趋势, 即2200.00~2500.00 nm, 这是因为过量的硅烷偶联剂起到架桥作用, 使颗粒之间产生团聚。

2.3 组成结构

图4为改性SiO_2、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与不同

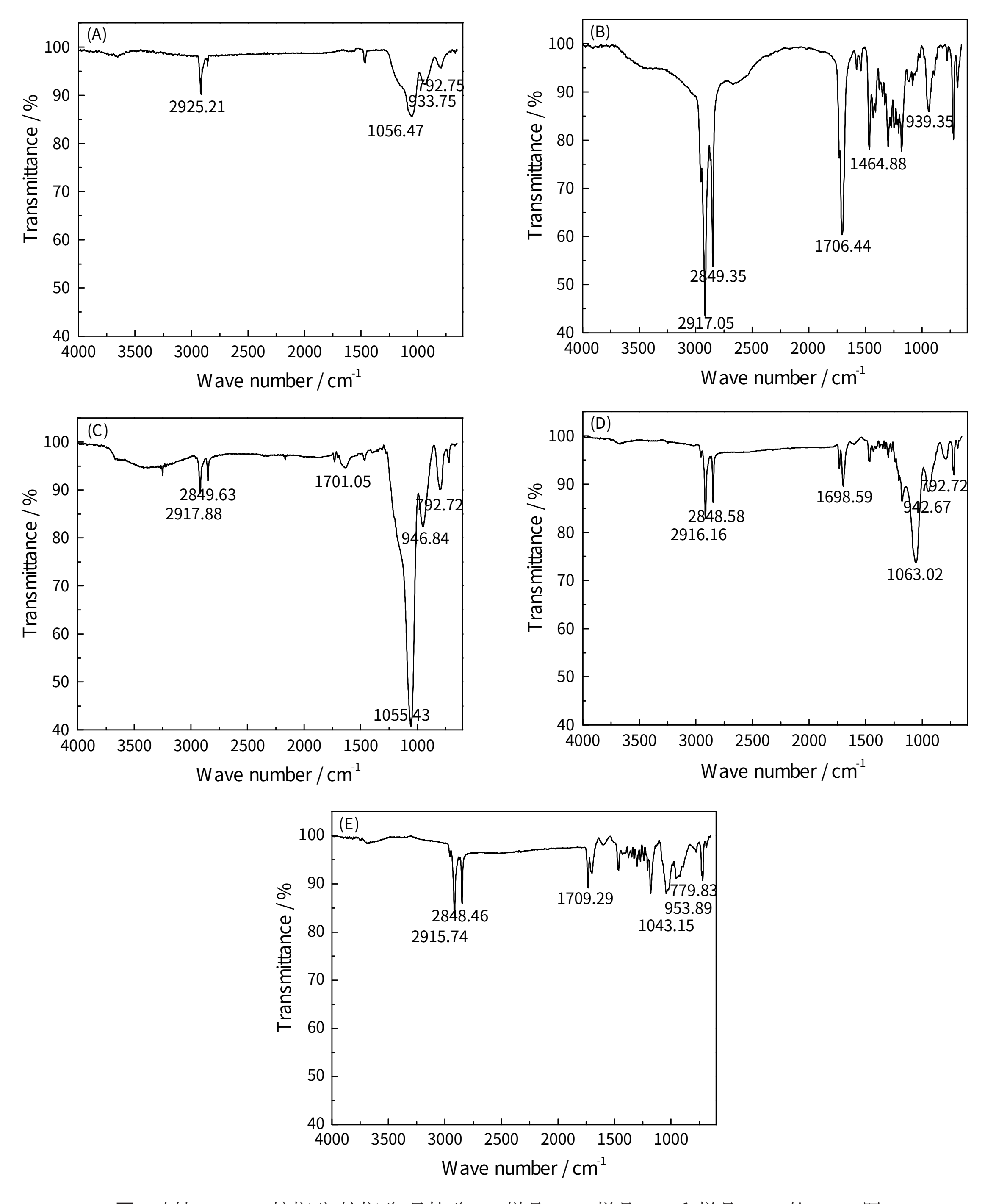


图4 改性SiO_2(A), 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸(B), 样品9(C), 样品2(D)和样品10(E)的FT-IR图

Fig.4 FT-IR images of modified SiO_2 (A), hexadecanol-palmitic acid-lauric acid (B), sample 9 (C), sample 2 (D) and sample 10 (E)

棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量的 SiO_2 基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料(样品9、2和10)红外光谱。可见, 改性 SiO_2 红外光谱(图4A)在1056.47 cm^{-1}、792.75 cm^{-1} 和933.75 cm^{-1} 处分别出现环状Si-O-Si的反对称伸缩振动吸收峰、Si-O-Si的对称伸缩振动吸收峰和Si-OH的弯曲振动吸收峰, 同时在2925.21 cm^{-1} 处出现烷基强的- CH_2 反对称伸缩振动吸收峰, 说明改性 SiO_2 表面存在有机物, 有利于提高改性 SiO_2 在有机介质—无水乙醇中的分散稳定性。棕榈醇-棕榈酸-月桂酸红外光谱(图4B)在2917.05 cm^{-1}、2849.35 cm^{-1}、1464.88 cm^{-1}、939.35 cm^{-1} 和1706.44 cm^{-1} 处分别出现- CH_3 与- CH_2 的反对称伸缩振动引起的C-H键伸缩振动峰、- CH_3 与- CH_2 的对称伸缩振动引起的C-H键伸缩振动峰、-OH面内弯曲振动吸收峰、-OH面外弯曲振动吸收峰和C=O伸缩振动吸收峰, 说明棕榈醇-棕榈酸-月桂酸主要以羧酸聚体的形式存在。在不同棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量的 SiO_2 基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料红外光谱(图4C~E)中都存在改性 SiO_2 和棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的特征峰且未出现新的特征峰, 表明改性 SiO_2 与棕榈醇-棕榈酸-月桂酸之间未发生化学反应, 仅是物理嵌合。同时对比于图4A~B, 改性 SiO_2 的特征峰强度明显增强, 而棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的特征峰强度明显减弱。这是因为改性 SiO_2 包裹棕榈醇-棕榈酸-月桂酸, 导致改性 SiO_2 分子振动时偶极矩变化增大, 其特征峰强度增强; 而棕榈醇-棕榈酸-月桂酸被改性 SiO_2 包裹, 由于存在界面阻隔效果, 其特征峰强度减弱。

进一步分析图4C~E可见, 当棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量较小时(图4C), 改性 SiO_2 特征峰的强度较强, 说明棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量未超出改性 SiO_2 的包裹能力; 当棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量较大时(图4E), 棕榈醇-棕榈酸-月桂酸特征峰的强度较强, 说明棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量超出改性 SiO_2 的包裹能力, 并有可能在 SiO_2 表面出现棕榈醇-棕榈酸-月桂酸堆积的现象; 当棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量适当时(图4D), SiO_2 基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料保持较好的壳核比, 有利于改性 SiO_2 对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的包裹, 而且有利于提高 SiO_2 基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的相变调湿综合性能。

2.4 相变调湿性能

图5为不同棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量的 SiO_2 基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料(样品

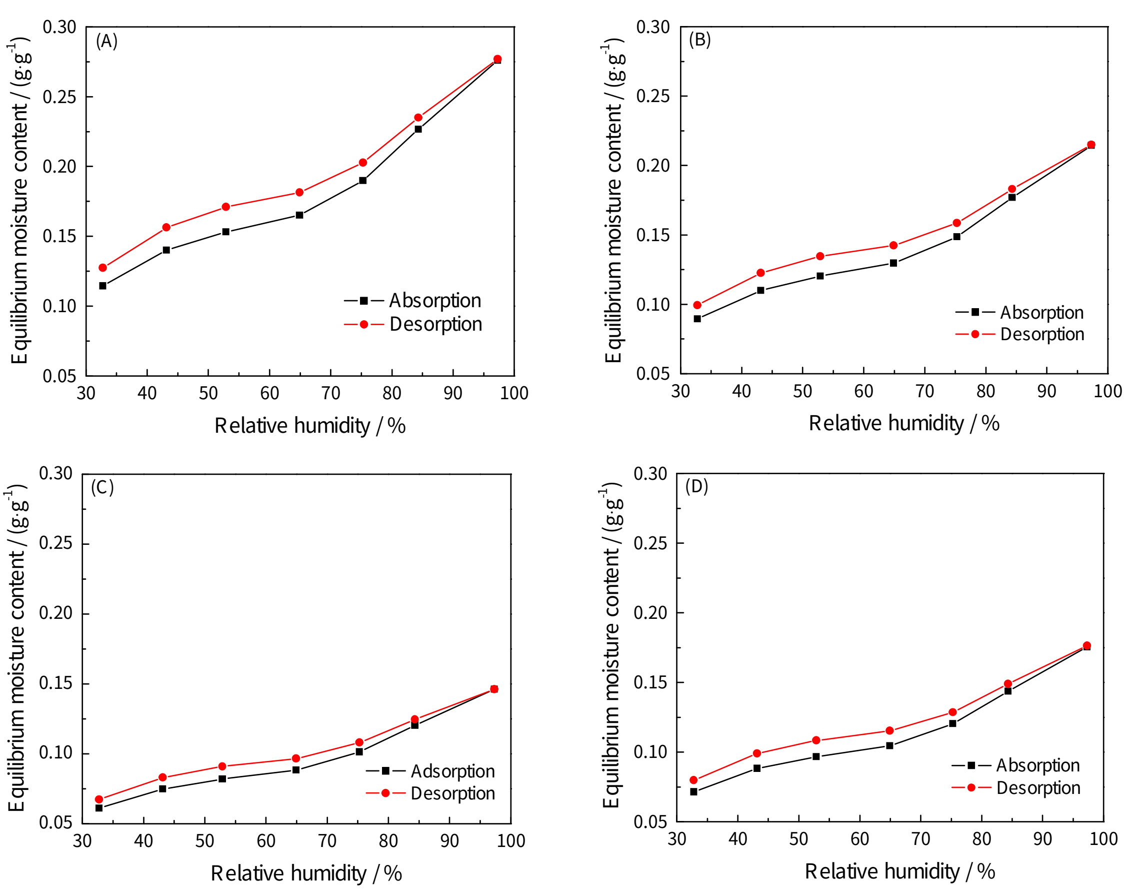


图5 样品9(A), 样品2(B), 样品10(C)和样品6(D)的平衡含湿量

Fig.5 Equilibrium moisture content of sample 9 (A), sample 2 (B), sample 10 (C) and sample 6 (D)

9、2、10和6)平衡含湿量。图6为不同棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量的SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料(样品9、2、10和6)步冷曲线。其中从图5A~C和(图6a~c)可见，随着SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量的增加，试样的储湿调湿性能降低，即相对湿度32.78~97.30%的平衡含湿量从0.1145~0.2769 g/g降至0.0610~0.1462 g/g，试样的相变调温性能上升，即温度35~20℃的降温时间从725 s升至1570 s，试样的储湿调湿性能与相变调温性能呈现此消彼长的趋势，说明SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料中SiO_2属于储湿调湿基元，棕榈醇-棕榈酸-月桂酸是相变调温基元。其中从图5B、D和图6b、d可见，加入适当用量的硅烷偶联剂能大幅提高SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的相变调湿性能，即相对湿度32.78%~97.30%的平衡含湿量从0.0714~0.1763 g/g升至0.0895~0.2150 g/g，温度35~20℃的降温时间从1240 s升至1345 s。这是因为硅烷偶联剂的加入，使SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的粒径减少，比表面积增加，分散性改善，一方面有利于增大储湿调湿基元与空气中水分的接触面积，另一方面有利于提高相变调温基元与空气热交换的作用面积。同时也说明虽然作为疏水改性剂的硅烷偶联剂降低了SiO_2表面亲水官能团的吸湿性能，但是SiO_2具有的丰富孔结构是表现储湿调湿性能的主要动力。

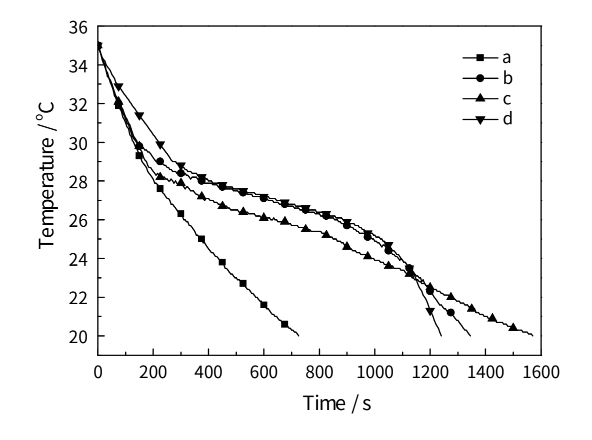


图6 各试样的步冷曲线

Fig.6 Cooling curves (a. sample 9, b. sample 2, c. sample 10, d. sample 6)

表2为不同棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量的SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料(样品9、2、10和6)热性质，同时根据纯棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的相变焓，可以计算出SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料中棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的含量。可见，随着棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量的增加(样品9、2和10)，SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料相变焓增加，而相变温度变化较小，基本保持不变，即21.54~27.75℃，说明棕榈醇-棕榈酸-月桂酸均匀性好，热性能稳定。硅烷偶联剂的加入(样品2和6)，对SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料相变温度影响极小，即21.89~27.75℃变为与21.54~27.24℃，说明所加入的硅烷偶联剂不会影响相变调温基元的相变温度；对SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料相变焓影响较大，即92.03~97.96 J/g变为86.78~90.45 J/g，说明所加入的硅烷偶联剂使胶囊具有较小的粒径和较好的均匀性能提高相变调温基元利用率。

2.5 相变调湿循环稳定性

将SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料(样品2)在相对湿度32.78~97.30%和温度20~35℃中进行循环500次，结果示于表3和图7。由表3和图7可见，经历500次循环，SiO_2基棕榈醇-棕榈

表2 SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的热性能

Table 2 Thermal properties of SiO_2 based hexadecanol-palmitic acid-lauric acid microencapsulated phase change and humidity controlling materials

Sample	Phase change temperature (℃)	Phase transition enthalpy (J/g)	hexadecanol-palmitic acid-lauric acid content (%)
Pure hexadecanol-palmitic acid-lauric acid	22.79~28.18	173.36~178.72	100
2	21.89~27.75	92.03~97.96	53.1~54.8
6	21.54~27.24	86.78~90.45	50.1~50.6
9	22.13~27.58	30.62~32.28	17.7~18.1
10	22.27~28.06	141.46~150.33	81.6~84.1

表3 样品2的平衡含湿量

Table3 Equilibrium moisture content of sample 2

Relativehumidity (%)	Equilibrium moisture content (g/g)				Descent rate (%)	
	Without cycling		After 500 cycling			
	Adsorbing moisture process	Desorption moisture process	Adsorbing moisture process	Desorption moisture process	Adsorbing moisture process	Desorption moisture process
32.78	0.0895	0.0993	0.0813	0.0898	9.16	9.57
43.16	0.1100	0.1225	0.1020	0.1182	7.27	3.51
52.89	0.1203	0.1345	0.1089	0.1251	9.48	6.99
64.92	0.1296	0.1424	0.1174	0.1316	9.41	7.58
75.29	0.1486	0.1586	0.1347	0.1474	9.35	7.06
84.34	0.1769	0.1830	0.1621	0.1697	8.37	7.27
97.30	0.2145	0.2150	0.1990	0.2035	7.23	5.35

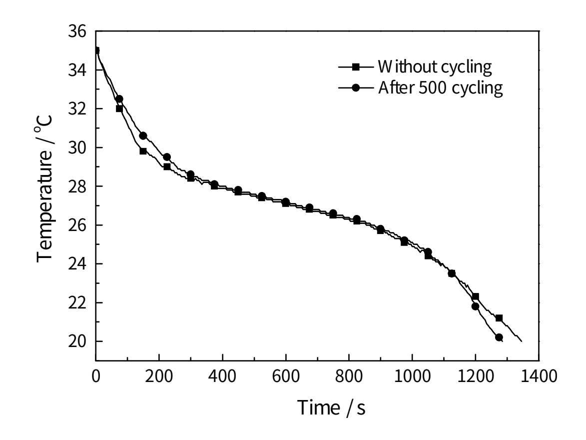


图7 样品2的步冷曲线

Fig.7 Cooling curves of sample 2

酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的储湿调湿性能和相变调温性能下降较少, 低于10%, 说明SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的储湿调湿基元SiO_2能有效包覆相变调温基元棕榈醇-棕榈酸-月桂酸, 在其调节温度和相对湿度过程中有较好的相变调湿循环稳定性。

3 结　论

1. 去离子水用量与无水乙醇用量对SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的粒径分布有重要影响, 当离子水用量与无水乙醇用量适当时, 能减小胶囊凝聚几率和碰撞几率, 有效控制颗粒团聚, 增强溶胶的稳定性。硅烷偶联剂用量对SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的表面形貌有影响, 当硅烷偶联剂用量适当时, 能使胶囊粒径分布更加趋向均匀, 分散性较好, 提高相变调温基元利用率。棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量对SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料的组成结构有一定影响, 当棕榈醇-棕榈酸-月桂酸用量适当时, 能使胶囊保持较好的壳核比, 不仅有利于改性SiO_2对棕榈醇-棕榈酸-月桂酸的包裹, 而且有利于提高胶囊的相变调湿综合性能。

2. 当去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为9、无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比为5、棕榈醇-棕榈酸-月桂酸与正硅酸乙酯的物质的量比为0.5和硅烷偶联剂与正硅酸乙酯的物质的量比为0.1时, SiO_2基棕榈醇-棕榈酸-月桂酸微胶囊相变调湿材料呈球形且表面光滑紧凑, 粒径较小(d_{50}=1680.60~1735.35 nm), 粒径分布均匀, 分散性较好; 相变温度21.89~27.75℃适用于建筑领域, 相变焓88.03~91.96 J/g; 在人体舒适相对湿度范围(40~60%), 平衡含湿量为0.1100~0.1424 g/g; 并且在经历500次循环后, 相变储湿性能下降低于10%, 具有较好的相变储湿稳定性。

参 考 文 献

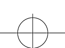
1 A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **13**(2), 318(2009)

2 S. H. Lee, S. J. Yoon, Y. G. Kim, J. G. Lee, The utilization of micro- encapsulated phase change material wallboards for energy saving, Korean Journal of Chemical Engineering, **28**(11), 2206(2011)

3 F. He, X. D. Wang, D. Z. Wu, New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated *n*-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor , Energy, **67**, 223(2014)

4 B. X. Li, T. X. Liu, L. Y. Hu, L. N. Gao, Fabrication and properties of microencapsulated paraffin@SiO_2 phase change composite for thermal energy storage, ACS Sustainable Chemistry & Energy, **1**(3), 374(2013)

5 C. M. Chen, Z. H. Chen, X. R. Zeng, X. M. Fang, Z. G. Zhang, Z.



H. Chen, Fabrication and characterization of nanocapsules containing n-dodecanol by miniemulsion polymerization using interfacial redox initiation, Colloid & Polymer Science, **290**(4), 307(2012)

6 M. Hunger, A. G. Entrop, I. Mandilaras, H. J. H. Brouwers, M. Founti, The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated phase change materials, Cement & Concrete Composites, **31**(10), 731(2009)

7 G. Y. Fang, Z. Chen, H. Li, Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO_2 shell as thermal energy storage materials, Chemical Engineering Journal, **163**(1-2), 154(2010)

8 MENG Duo, WANG Lijiu, Preparation and thermal properties of fatty acid/inorganic nano-particle form-stable phase change material, Journal of Building Materials, **16**(1), 91(2013)
(孟 多, 王立久, 脂肪酸/无机纳米颗粒基定形相变材料的制备与热性能, 建筑材料学报, **16**(1), 91(2013))

9 SHANG Jianli, LI Qianming, WANG Zhengjun, Preparation and thermal performance tests of microencapsulated gypsum-based phase change building material, Acta Energiae Solaris Sinica, **33**(12), 2140(2012)
(尚建丽, 李乔明, 王争军, 微胶囊相变储能石膏基建筑材料制备及性能研究, 太阳能学报, **33**(12), 2140(2012))

10 A. M. Borreguero, M. Carmona, M. L. Sanchez, L. V. José, F. R. Juan, Improvement of the thermal behaviour of gypsum blocks by the incorporation of microcapsules containing PCMS obtained by suspension polymerization with an optimal core/coating mass ratio, Applied Thermal Engineering, **30**(10), 1164(2010)

11 SHANG Jianli, WANG Si, DONG Li, Prepared of PAR/POL/SOD-composite-wall microencapsulated and research of energy storage and humidity-control performance, Journal of Functional Materials, **44**(8), 1141(2013)
(尚建丽, 王 思, 董 莉, PAR/POL/SOD复合微胶囊的制备及热湿性能研究, 功能材料, **44**(8), 1(2013))

12 ZHANG Hao, HUANG Kai, HUANG Xinjie, Study on degradation effect of Ce-TiO_2photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model, Chinese Rare Earths, **35**(4), 18(2014)
(张 浩, 黄 凯, 黄新杰, Ce-TiO_2光催化涂料降解甲醛溶液的性能研究及预测模型, 稀土, **35**(4), 18(2014))

13 SHANG Jianli, ZHANG Hao, XIONG lei, MA Xianglong, Preparation and texture of phase change materials of fatty acid/SiO_2 composite, Chinese Journal of Material Research, **29**(10), 757(2015)
(尚建丽, 张 浩, 熊 磊, 麻向龙, 脂肪酸/SiO_2复合相变材料的制备及其对织构的影响因素, 材料研究学报, **29**(10), 757(2015))

14 ZHANG Hao, HUANG Xinjie, LIU Xiuyu, TANG Gang, Optimization for preparation of phase change and humidity control composite materials of hexadecanol-palmitic acid-lauric acid/SiO_2, Chinese Journal of Material Research, **29**(9), 671(2015)
(张 浩, 黄新杰, 刘秀玉, 唐 刚, 优化制备棕榈醇-棕榈酸-月桂酸/SiO_2复合相变调湿材料, 材料研究学报, **29**(9), 671(2015))

15 HUANG Zishuo, YU Hang, ZHANG Meiling, Humidity-control materials and their humidity absorption and desorption rate variation, Journal of Tongji University(Natural Science), **42**(2), 310(2014)
(黄子硕, 于 航, 张美玲, 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律, 同济大学学报(自然科学版), **42**(2), 310(2014))

16 YU Yongsheng, JING Qiangshan, SONG Fangfang, Study on the ternary phase change system of H/PA/LA, Journal of Building Materials, **16**(1), 97(2013)
(于永生, 井强山, 宋方方, 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究, 建筑材料学报, **16**(1), 97(2013))

17 S. Pal, M. R. Hajj, W. P. Wong, I. K. Puri, Thermal energy storage in porous materials with adsorption and desorption of moisture, International Journal of Heat and Mass Transfer, **69**, 285(2014)